

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1-3, 7-9, 33, 34
(51)

Int. Cl.:

C 23 g, 1/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 48 d2, 1/22

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 937 841

Aktenzeichen: P 19 37 841.7

Anmeldetag: 25. Juli 1969

Offenlegungstag: 12. März 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

2. September 1968

(33)

Land:

Österreich

(31)

Aktenzeichen:

A 8498-68

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von Aluminium-Oberflächen
vor dem Lackieren

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter:

—

(72)

Als Erfinder benannt:

Geisler, Roland, 4000 Düsseldorf-Holzhausen;
Jansen, Dipl.-Chem. Dr. Georg, 4040 Neuß;
Germesheid, Dipl.-Chem. Dr. Hans Günther, 4033 Hösel

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1937841

9 2.70 009 811.1282

9.90

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung

Dr. Ar/Gu

Düsseldorf, den 22. Juli 1969
Henkelstr. 67

1937841

P a t e n t a n m e l d u n g

D. 3709

"Verfahren zur Reinigung von Aluminium-Oberflächen vor dem Lackieren"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Aluminium-Oberflächen vor dem Lackieren mit stark alkalischen Mitteln, wodurch die Lackhaftung auf der Metalloberfläche verbessert wird.

Aluminium-Oberflächen werden üblicherweise vor dem Lackieren gereinigt. Hierbei müssen Bearbeitungsrückstände, wie Schleif- und Polierpasten, Ziehhilfsmittel und andere Verschmutzungen entfernt werden. Üblicherweise werden stark alkalische Lösungen verwendet, die neben Ätzalkalien und Alkalicarbonaten noch Phosphate, Silikate, Borate, Gluconate und eventuell oberflächenaktive Substanzen enthalten. Die Behandlung mit diesen Mitteln ergibt vornehmlich dann, wenn ein gewisser Metallangriff erfolgt, genügend reine Oberflächen für eine nachfolgende Lackierung.

009811/1282

Wenn allerdings an die Lackierung höhere Ansprüche gestellt werden, so reicht die Lackhaftung in vielen Fällen nicht aus; dies gilt besonders dann, wenn nach dem Lackieren noch Verformungen vorgenommen werden. Deshalb war es bisher notwendig, eine zusätzliche Behandlung mit sauren Mitteln, beispielsweise eine Chromatierung, vorzunehmen. Daher sind ein oder mehrere zusätzlich Bäder erforderlich. Da die sauren Mittel Chromate enthalten, treten bei ihrer Anwendung ferner noch Abwasserentgiftungsprobleme auf.

Es wurde nun gefunden, daß die Lackhaftung auf Aluminiumoberflächen erheblich verbessert werden kann, wenn die Metalloberflächen in der nachstehend beschriebenen Weise gereinigt werden. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit wäßrigen Lösungen, die 0,5 bis 15 Gew.-% Ätzalkali, 0,005 bis 0,2 Gew.-% alkalilösliche Salze von Polycarbonsäuren mit mehr als 10 Carboxylgruppen im Molekül sowie 0,003 bis 0,1 Gew.-% Erdalkalitionen enthalten bei einer Temperatur von 50 bis 85° C behandelt und anschließend in an sich bekannter Weise gespült und getrocknet werden.

Als Ätzalkalien kommen üblicherweise Natronlauge oder Kalilauge in Betracht. Geeignete alkalilösliche Salze von Polycarbonsäure mit mehr als 10 Carboxylgruppen im Molekül,

sind insbesondere Polyacrylate bzw. Polymethacrylate. Es wurde gefunden, daß auch schon relativ niedermolekulare Polyacrylate mit einem Molgewicht ab etwa 3000 eine gute Wirkung besitzen. Diese wird jedoch noch verbessert, wenn Polyacrylate oder Polymethacrylate mit Molekulargewichten bis zu 100 000 verwendet werden. Soweit es sich um alkalilösliche Verbindungen handelt, kommen jedoch auch Produkte mit einem Molekulargewicht bis zu 200 000 in Betracht. Neben den bevorzugt verwendeten Polyacrylaten oder Polymethacrylaten können jedoch auch die alkalilöslichen Salze von mehr als 10 Carboxylgruppen enthaltenden Copolymerisaten wie beispielsweise die Copolymerisate aus Äthylen und Maleinsäure, Äthylen und Acryl- bzw. Methacrylsäure Anwendung finden. Weiterhin kommen Polyamino-polycarbonsäuren wie beispielsweise Polyäthylenimin-N-essigsäure und Polyäthylenimin-N-bernsteinsäure in Betracht. Anstelle der genannten Salze, die einzeln oder im Gemisch verwendet werden, können auch die entsprechenden Säuren benutzt werden, da sich in den alkalischen Lösungen die entsprechenden Salze bilden.

Die Lösungen müssen weiterhin Erdalkalitionen, die in Form ihrer Salze zugesetzt werden können, enthalten. Als Erdalkalitionen kommen insbesondere Barium, Strontium und vorzugsweise Calcium in Betracht. Der Zusatz der Erdalkalitionen wird

zweckmäßigerweise auf die eingesetzte Menge der alkalilöslichen Salze der Polycarbonsäuren abgestimmt. D.h., werden größere Mengen hiervon verwendet, so ist es zweckmäßig, wenn auch eine größere Menge Erdalkalitionen in den Lösungen vorhanden ist. Werden hingegen geringe Mengen an Salzen der Polycarbonsäuren verwendet, so benötigt man auch nur geringe Mengen Erdalkalitionen. Die Salze der alkalilöslichen Carbonsäuren werden in Mengen von 0,005 bis 0,2 Gew.-% verwendet, während der Zusatz an Erdalkalitionen in einem Bereich von 0,003 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1, liegt.

In vielen Fällen wirkt sich ein weiterer Zusatz von Hydroxy- oder Aminophosphonsäuren bzw. deren lösliche Salze mit mindestens 2 Phosphoratomen im Molekül günstig auf die Lackhaftung aus. Geeignete Hydroxyphosphonsäuren sind beispielsweise alkalilösliche 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyäthan-, 1-Hydroxypropan-, 1-Hydroxybutan-, 1-Hydroxyhexan-, 1,1-diphosphonsäure. Als Aminophosphonsäuren kommen 1-Aminoalkan-1,1-diphosphonsäure, vorzugsweise 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure oder 1-Aminoaryl-1,1-diphosphonsäure, vorzugsweise α -Aminobenzyl- α -diphosphonsäure in Frage.

Ebenfalls können verwendet werden Aminomethylenphosphonsäuren wie Aminotrimethylenphosphonsäure, Äthylen-diaminotetramethylenphosphonsäure, Hexamethylen-diaminotetramethylenphosphonsäure oder Polyäthylenimino-N-polymethylenphosphonsäure. Anstelle der Säuren können auch deren lösliche Salze, insbesondere die Kalium- und Natriumsalze verwendet werden.

Die Phosphonsäure bzw. deren Salze werden den Reinigungslösungen in einer Anwendungskonzentration von 0,005 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt. Weiterhin wirkt sich ein Zusatz von Polyalkoholen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit und/oder Polyhydroxycarbonsäuren mit mindestens 2 vicinalen OH-Gruppen im Molekül günstig aus. Vorzugsweise werden Gluconsäure oder Heptagluconsäure verwendet. Anstelle der Polyhydroxycarbonsäuren können auch deren Salze bzw. deren Borsäurekomplexe wie Borogluconat und Boroheptonat Verwendung finden.

Besonders günstig im Hinblick auf Lackhaftung, geringen Materialangriff, gute Reinigungswirkung und Verhinderung von Versteinungen der Anlagen haben sich Behandlungslösungen erwiesen, die neben 0,5 bis 10 Gew.-% Ätzalkali, 0,01 bis 0,2 Gew.-% alkalilösliche Polyacrylate oder Polymethacrylate, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Hydroxy-äthan-1,1-diphosphonsäuren und/oder Aminotrimethylenphosphonsäuren bzw. deren Salz, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Gluconsäure und/oder Heptagluconsäure bzw. deren Salze oder dementsprechend Borsäure -

009811/1282

1937841

- 6 -

komplexe sowie 0,01 bis 0,1 Gew.-% Calciumionen enthalten.

Weiterhin können die Behandlungslösungen noch die üblichen Bestandteile von Reinigungsmitteln, insbesondere Alkaliverbindungen wie Ortho- und Polymerphosphate, Carbonate, Borate, Silikate, und gewünschtenfalls oberflächenaktive Stoffe enthalten.

Die Behandlungslösungen können im Tauch-, Flut- und Spritzverfahren eingesetzt werden. Die günstigste Behandlungstemperatur liegt zwischen 50 und 85° C.

Bei tieferen Temperaturen ist der Reinigungseffekt im allgemeinen nicht ausreichend, um in technisch vertretbaren Zeiten den gewünschten Effekt zu erzielen.

Bei höheren Temperaturen treten leicht durch Auftrocknung vor dem Spülen Fehler auf.

Die verwendeten, stark alkalischen Reinigungslösungen können entweder direkt aus den Komponenten hergestellt werden oder durch Auflösung entsprechender, konfektionierter, fester oder flüssiger Reinigungsmittel.

Nach der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Lösung werden die Aluminiumoberflächen in an sich bekannter Weise mit Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die letzte Spülung erfolgt zweckmäßigerweise mit salzarmen oder vollentsalzt m Wasser.

009811/1282⁷ -

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Aluminiumoberflächen von allen anhaftenden Verschmutzungen einwandfrei gereinigt, und die Lackhaftung ist bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise wesentlich besser, als wenn nur mit den bisher bekannten Aluminiumreinigungsmitteln behandelt wird. Besonders vorteilhaft hat sich das Verfahren bei der Reinigung von Aluminiumspraydosen bewährt und garantiert hier einwandfreies Haften des Lackes auch beim späteren Verformen der Hülsen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist der sehr geringe Materialabtrag, der durch die Behandlungslösungen trotz ihrer hohen Alkalität hervorgerufen wird. Er beträgt vielfach weniger als 10 % und im günstigsten Fall weniger als 5 % des Beizangriffes bei Anwendung entsprechender Aluminiumreinigungs- und beizlösungen ohne die erfindungsgemäßen Zusätze. Mit den erfindungsgemäßen Reinigungslösungen können Oberflächen von Reinaluminium und Al-Knetlegierungen behandelt werden. Bei Al-Gußlegierungen mit hohem Si-Gehalt können dagegen trotz des geringen Materialangriffes störende Beläge auftreten, die keine einwandfreie Lackhaftung ermöglichen.

Bei den Mengenangaben in den nachstehenden Beispielen handelt es sich um Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

009811/1282

Beispiel 1

Gepreßte Hülsen aus Reinaluminium (Al 99,5 - DIN 1712), die mit Zinkstearat und Mineralöl behaftet sind, wurden im Spritzverfahren mit einer Lösung von 1,5 % NaOH, 0,3 % Soda und 0,03 % Na-Gluconat bei 70° C unter einem Spritzdruck von 0,75 atü 25 Sekunden behandelt und anschließend mit Umlauf-, Frischwasser und zuletzt mit vollentsalztem Wasser gespült. Nach Abblasen mit Preßluft und Trocknen mit Heißluft wurden die Hülsen im Spritzverfahren mit einem Innenschutzlack auf Basis eines modifizierten Phenolformaldehydharzes versehen und bei 250° C 8 Minuten eingebrannt.

Die beim Einziehen und Bördeln des Dosenmaterials stattfindende starke Verformung verursacht bei einem hohen Prozentsatz der fertigen Dosen ein stellenweises Abplatzen des Lackfilms. Wurden dagegen die Hülsen mit einer Reinigungslösung behandelt, die 1,5 % NaOH, 0,02 % Polyacrylat mit einer spezifischen Viskosität von $\eta_{20^\circ} = 0,68 \text{ cP}$ (0,7 %ige Lösung) 0,02 % 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, 0,02 % Na-Gluconat, 0,02 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ enthielt, wobei die Behandlung genauso wie vorstehend beschrieben durchgeführt wurde, war kein Abplatzen des Lackes nach

der Verformung festzustellen.

Der Materialabtrag betrug hierbei nur ca. 10 % des Wertes der vorstehend beschriebenen Behandlungslösung.

In gleicher Weise konnte eine einwandfreie Reinigung in Verbindung mit einer erhöhten Lackhaftung erzielt werden, wenn als alkalische Behandlungslösung eine Mischung, bestehend aus 1 % Ätznatron, 0,3 % Trinatriumphosphat, 0,01 % Na-Gluconat, 0,01 % Polyacrylsäure mit der spez. Viskosität einer 0,7 %igen Lösung von $\eta_{20^\circ} = 0,12 \text{ cP}$, 0,01 % Amino-trimethylenphosphonsäure und 0,04 % Calciumchlorid (entsprechend 0,011 % Ca-Ionen) verwendet wurde. Auch hierbei reduzierte sich der Metallabtrag auf ca. 5 % des Wertes, der mit der zuerst genannten Reinigungslösung erhalten wurde.

Beispiel 2

Mit Walzöl behaftete Bleche der Qualität Al 99,5 (DIN 1712) wurden mit den nachstehend aufgeführten alkalischen Lösungen bei der angegebenen Temperatur gereinigt, gründlich mit Wasser gespült und nach einer Heißluft-Trocknung mit einem transparenten Epoxydharzlack gespritzt, der b i

009811/1282

270°C 6 Minuten eingebrannt wurde.

Die Haftfestigkeit des Anstriches wurde nach einer modifizierten Gitterschnitt-Prüfung gemäß DIN 53 151 untersucht, indem an der Stelle des Gitterschnittes eine Tiefung von genau 5,5 mm mit dem Erichsen-Gerät (DIN 53 156) vorgenommen wurde und nach raschem Abreißen eines auf dem Schnittfeld aufgeklebten Klebebandes die an der Metalloberfläche verbleibenden Lackteilstücke bewertet werden. Die Qualität der Lackierung wurde durch die Gitterschnittkennwerte (DIN 53 151) Gt 0 - 4 bezeichnet:

- Gt 0 = keine Teilstücke des Anstriches ausgebrochen,
- Gt 1 = ca. 5 % der Teilstücke,
- Gt 2 = ca. 15 % der Teilstücke,
- Gt 3 = ca. 35 % der Teilstücke,
- Gt 4 = mehr als 65 % der Teilstücke abgeplatzt.

Die Reinigung erfolgte mit unterschiedlich zusammengesetzten Lösungen und bei unterschiedlichen Temperaturen und Behandlungszeiten, die jeweils nachstehend angegeben sind. Dabei sind die jeweiligen Zusätze unter "a - h" bzw. "a - d" und unter "Gt" die erhaltenen Gitterschnittkennwerte angeführt.

1. Die Bleche wurden jeweils 2 Minuten lang bei 50° C mit Reinigungslösungen folgender Zusammensetzung behandelt:

<u>3 % Ätznatron + 0,05 % Na-gluconat</u>	<u>Gt</u>
	3
a) + 0,03 % Polyacrylat; $\eta_{20^\circ} = 0,12 \text{ cP}$ (0,7 % ige Lsg.) + 0,02 % Ca-nitrat	1
b) + 0,03 % Polyacrylat $\eta_{20^\circ} = 0,22 \text{ cP}$ (0,7 % ige Lsg.) + 0,02 % Ca-nitrat	0
c) + 0,03 % Polyacrylat $\eta_{20^\circ} = 0,68 \text{ cP}$ (0,7 % ige Lsg.) + 0,02 % Ca-nitrat	0

Gt

- d) + 0,02 % Polyacrylat η 20° = 0,12 cP
(0,7 %ige Lsg.)
+ 0,02 % 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonat 0 - 1
+ 0,03 % Ca-nitrat
- e) + 0,02 % Polyacrylat η 20° = 0,12 cp 2
(0,7 %ige Lsg.)
+ 0,02 % 1-Hydroxyhexan-1,1-diphosphonat
+ 0,03 % Ca-nitrat
- f) + 0,02 % Polyacrylat η 20° = 0,12 cP 0 - 1
(0,7 %ige Lsg.)
+ 0,02 % Amino-trimethylenphosphonsäure
+ 0,03 % Ca-nitrat
- g) + 0,02 % Polyacrylat η 20° = 0,12 cP 1
(0,7 %ige Lsg.)
+ 0,02 % Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure
+ 0,03 % Ca-nitrat
- h) + 0,02 % Polyacrylat η 20° = 0,12 cP
(0,7 %ige Lsg.)
+ 0,02 % Polyäthylenimino-N-polymethylenphosphonsäure 1
+ 0,03 % Ca-nitrat

2. Die Bleche wurden jeweils 30 Sekunden lang bei 70° C mit Reinigungslösungen folgender Zusammensetzung behandelt:

10 % Ätznatron	<u>Gt</u>
+2 % Trinatriumorthophosphat	
+2 % Natriumbetraborat . 5 H ₂ O	3

a) + 0,09 % Polyacrylat η 20° = 68 cP
(0,7 %ige Lsg.)

+ 0,2 % Sorbit	0
+ 0,1 % Ca-Nitrat	

b) + 0,05 % Polyacrylat η 20° = 0,68 cp
(0,7 %ige Lsg.)

+ 0,05 % α Aminobenzyl- α, α -diphosphonsäure	
+ 0,2 % Ca-Nitrat	1
+ 0,1 % Na-heptaborogluconat	

c) + 0,06 % Polyäthylenimin-N-bernsteinsäure
+ 0,05 % Ca-Nitrat

2

d) + 0,08 % Polyäthylenimin-N-essigsäure
+ 0,05 % Ca-Nitrat

2

Die Ergebnisse zeigen, daß die Bleche, die mit den erfindungsgemäßen Reinigungslösungen behandelt wurden, in der Lackhaftung Gitterschnittkennwerte von Gt 0 - 2 erbrachten, wogegen die mit Reinigungslösungen üblicher Zusammensetzung behandelten Bleche eine Lackhaftung von nur Gt 3 aufwiesen.

Daneben ergab sich mit den erfindungsgemäßen Lösungen ein geringer Beizabtrag von nur etwa 5 - 10 % desjenigen Abtrages, der mit den gewöhnlichen alkalischen Mitteln erhalten wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Aluminiumoberflächen vor dem Lackieren mit stark alkalischen Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit wäßrigen Lösungen, die 0,5 bis 15 Gew.-% Ätzalkali, 0,005 bis 0,2 Gew.-% alkalilösliche Salze von Polycarbonsäuren mit mehr als 10 Carboxylgruppen im Molekül sowie 0,003 bis 0,1 Gew.-% Erdalkalitionen enthalten bei einer Temperatur von 50 bis 85° C behandelt und anschließend in an sich bekannter Weise gespült und getrocknet werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Metalloberflächen mit Lösungen erfolgt, die als Salze von Polycarbonsäuren Polyacrylate und/oder Methacrylate enthalten.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit wäßrigen Lösungen behandelt werden, die zusätzlich 0,005 bis 0,2 Gew.-%

alkalilösliche Salze von Hydroxy- oder Aminophosphonsäuren mit mindestens 2 Phosphoratomen im Molekül enthalten.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit wäßrigen Lösungen behandelt werden, die zusätzlich 0,005 bis 0,3 Gew.-% alkalilösliche Polyalkohole und/oder Salze von Polyhydroxycarbonsäuren mit mindestens 2 vicinalen Hydroxylgruppen und/oder deren Borsäurekomplexe enthalten.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit wäßrigen Lösungen behandelt werden, die 0,5 bis 10 Gew.-% Ätzalkali, 0,01 bis 0,2 Gew.-% alkalilösliche Polyacrylate oder Polymethacrylate, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Hydroxy-äthan-1,1-diphosphonsäuren und/oder Amino-trimethylenphosphonsäuren bzw. deren Salze, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Gluconsäure und/oder Heptagluconsäure bzw. deren Salze oder die entsprechenden Borsäurekomplexe sowie 0,01 bis 0,1 Gew.-% Calciumionen enthalten.

Henkel & Cie. GmbH
i.V.

(Dr. Haas)
(Dr. Haas)

(Dr. Arnoldy)
(Dr. Arnoldy)

009811/1282

THIS PAGE BLANK (USPTO)